ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUIN 1917.

PRÉSIDENCE DE M. A. D'ARSONVAL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel annonce que le Tome VII (1820-1823) des Procès-verbaux des séances de l'Académie tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835, publiés, conformément à une décision de l'Académie, par MM. les Secrétaires perpétuels, est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur les molybdate, tungstate et vanadate ammoniocobaltiques; dosage et séparation du cobalt. Note de M. Adolphe Carnot.

J'ai signalé depuis longtemps (') l'intérêt que présente l'emploi de l'eau oxygénée pure, soit pour caractériser par voie humide la présence du cobalt même en quantité minime en mélange avec d'autres métaux, notamment avec le nickel, soit pour le doser par pesée ou par la méthode volumétrique. Il me suffit de rappeler que : 1° sous l'influence de l'eau oxygénée et d'un alcali fixe, le cobalt passe à l'état de sesquioxyde, tandis que le nickel reste à l'état de protoxyde, ce qui permet ensuite un dosage exact du premier par liqueurs titrées; 2° dans une solution contenant les deux métaux en même temps qu'un excès de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque libre, le cobalt seul est peroxydé et forme un sel ammonio-cobaltique, qui peut être précipité par le molybdate d'ammonium dans des conditions déterminées (').

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 108, p. 741, et t. 109, p. 109 (1889); Annales. des Mines, juin 1895.

Je me propose de revenir aujourd'hui sur ce dernier point, en apportant à mes anciennes observations des précisions nouvelles, avec quelques rectifications qui résultent de mes expériences récentes, et en profitant de ce que les travaux de Frémy, de Genth et de Gibbs, de Rose, de Jærgensen, de Petersen, de Wagner, de Copaux, etc. ont conduit à une théorie maintenant assez satisfaisante, au sujet de la constitution des composés cobalt-ammoniés.

Les sels ammonio-cobaltiques qu'on peut produire directement, à froid ou à température très modérée, par l'eau oxygénée se rangent dans la classe des composés pentammoniés; ce sont des sels roséo- ou purpuréo-

cobaltiques. On les obtient de la façon suivante :

Dans la solution du sel cobalteux additionnée de chlorure d'ammonium en excès, on verse de l'ammoniaque et ensuite de l'eau oxygénée; on voit aussitôt la coloration passer du rose clair au brun rouge, très foncé et même presque noir, si la solution est un peu concentrée. La teinte s'éclaircit par agitation, en même temps qu'il y a décomposition du bioxyde d'hydrogène et dégagement abondant de très petites bulles d'oxygène, par suite de décomposition de l'eau oxygénée par l'ammoniaque. La coloration passe par le brun rouge et arrive peu à peu au rouge pourpre ou au rose, suivant que la teneur en cobalt est plus ou moins élevée. La transformation demande un temps assez long à froid dans les solutions très étendues; elle peut être complète en 1 heure avec des solutions concentrées, surtout si l'on a soin de les agiter fréquemment. Elle se fait en quelques minutes, et la solution devient rouge ou rose si l'on chauffe doucement; les petites bulles gazeuses se dégagent alors abondamment vers 90°-95°. Si l'on continuait à chauffer, il se formerait de grosses bulles, bien faciles à distinguer des précédentes; mais il convient de ne pas aller jusque-là et d'éviter l'ébullition, parce que le sel changerait de composition en devenant lutéo-

Au début de la réaction à froid, il se produit vraisemblablement du chlorure roséo-cobaltique, appelé aussi aquo-pentamine-cobaltique, que la théorie représente par la formule : [Co(AzH³)⁵H²O]Cl³.

Mais il y a transformation graduelle, sous l'action de l'ammoniaque et d'une température ménagée, en chlorure purpuréo-cobaltique:

[Co(AzH3)5 Cl] Cl2.

Si l'on chauffe davantage, il y a production d'un sel de cobalt hexammonié, en même temps que précipitation partielle du cobalt à l'état d'hydrate de

sesquioxyde. Le chlorure resté dissous est du chlorure lutéo-cobaltique, dont la composition est représentée par la formule : Co (AzH³)⁶ Cl³.

1º Molybdates ammonio-cobaltiques. — Ces trois chlorures ammonio-cobaltiques sont susceptibles de fournir, après neutralisation par un acide, des précipités presque semblables avec le molybdate d'ammonium; mais, si l'on se place au point de vue du dosage du cobalt, il faut écarter l'emploi de la solution lutéo-cobaltique, puisqu'elle ne contient plus la totalité du cobalt. Les deux autres peuvent être utilisées pour le dosage; elles produisent des précipités de colorations un peu différentes, plus violets pour la première, plus roses pour la seconde, mais qui, par la dessiccation, semblent devenir identiques.

La solution purpuréo-cobaltique a l'avantage de se préparer aisément et sûrement, comme il vient d'être dit, soit à froid, soit à chaud; elle donne un précipité de couleur très caractéristique, d'un rose fleur de pêcher.

Pour produire et recueillir intégralement ce précipité, il faut d'abord procéder avec soin à la neutralisation de l'ammoniaque libre au moyen d'un acide, qui peut être l'acide chlorhydrique en général ou quelquefois l'acide acétique. La neutralisation se reconnaît un peu à la coloration de la liqueur, qui passe assez visiblement du rose pur au jaune rose, mais plus sûrement au moyen d'une petite bande de papier tournesol, qui du bleu passe au violet rose. Il faut toujours terminer par une goutte d'acide dilué, pour être certain que l'ammoniaque est entièrement neutralisée.

La liqueur étant froide et convenablement étendue (de 100 cm² à 500 cm², selon sa coloration, qui varie avec la teneur en cobalt), on y verse une quantité suffisante de molybdate d'ammonium en dissolution, que l'on a préparée une fois pour toutes en chauffant un poids mesuré de cristaux de ce sel dans un poids d'eau vingt fois égal, de manière à pouvoir apprécier la quantité de réactif que l'on verse. Il se fait aussitôt un précipité rose fleur de pêcher, qui se rassemble rapidement, après une agitation vive et un peu prolongée de la fiole. On ajoute quelque peu du réactif pour s'assurer si la précipitation est complète. Après agitation et repos, la liqueur doit être limpide et ne pas se troubler par deux ou trois gouttes du réactif; elle est incolore s'il n'y a pas d'autre métal colorant, ou légèrement jaunâtre si le liquide contenait encore un peu d'eau oxygénée qui a pu agir sur l'acide molybdique; mais la présence du composé jaune, qu'on a appelé acide permolybdique, n'a aucune influence sur la précipitation.

Le précipité rose doit être lavé par décantation et sur filtre; il est très facilement soluble dans le moindre excès d'ammoniaque; il l'est aussi, mais un peu moins, dans les acides très dilués, ce qui justifie les précautions indiquées. Il est, au contraire, bien insoluble dans les solutions de sels neutres et dans l'eau distillée. Je m'en suis assuré par différents essais et cela a une véritable importance pour le dosage; car on peut sans crainte soumettre le précipité à un lavage très complet par l'eau pure, afin de lui enlever l'excès du réactif et tous les sels solubles. Sa composition, déterminée par plusieurs analyses, est la suivante:

$Co^2 O^3$. $10 Az H^3$. $6 Mo O^3 + n H^2 O$.

On peut songer à plusieurs moyens de faire servir ce précipité au dosage du cobalt. Je me suis arrêté, après essai, à la pesée directe faite sur filtres équilibrés, après dessiccation vers 110°, de manière à éliminer complètement l'eau, sans risquer d'avoir aucune perte de gaz ammoniac par décomposition du sel. Le précipité rose, en se déshydratant, prend une coloration violette et ensuite lilas gris.

L'ammoniac n'est libéré qu'à une température notablement plus élevée, mais toujours au-dessous du rouge sombre. En chauffant sur une petite flamme la matière desséchée, devenue grise, dans une capsule de porcelaine, on la voit passer au noir sur les bords et peu à peu sur les différents points de sa surface, en même temps qu'on peut percevoir nettement l'odeur ammoniacale.

La coloration noire est due au dégagement du gaz ammoniac précédemment combiné dans le sel, accompagné d'une réduction portant à la fois sur le sesquioxyde de cobalt et sur une partie de l'acide molybdique. Si l'on continue à chauffer à l'air, la teinte noire disparaît par suite d'une réoxydation partielle. Si l'on allait plus loin, on s'exposerait à une perte d'anhydride molybdique. On ne peut donc pas arrêter l'opération à une point précis où la matière présenterait une composition bien définie. C'est ce qui m'a fait préférer, en définitive, la pesée sur deux filtres équilibrés.

La matière, desséchée à 110°, répond à la formule :

CO²O³. 10 Az H³.6 Mo O³ (poids moléculaire = 600).

On devra, en conséquence, affecter au poids trouvé le coefficient 0,1966 pour calculer le cobalt métallique (2 Co = 118) et le coefficient 0,2500 pour calculer le protoxyde (2 Co O = 150).

2º Tungstates et vanadates ammonio-cobaltiques. — L'analogie de beaucoup de propriétés des molybdates, des tungstates et des vanadates m'a fait penser que ces deux dernières classes de sels pourraient fournir avec les solutions ammonio-cobaltiques des réactions plus ou moins semblables à celles des molybdates. L'expérience l'a confirmé.

Choisissant de préférence les sels roséo-cobaltiques ou purpuréo-cobaltiques obtenus au moyen de l'eau oxygénée, j'ai obtenu, avec le tungstate d'ammonium ou avec le tungstate de sodium, un précipité rose de tungstate tout à fait semblable au molybdate, également insoluble dans l'eau pure et facilement soluble dans les acides dilués et surtout dans l'ammoniaque. Reçu sur un double filtre, après lavage et dessiccation vers 110°, il répond à la formule:

 Co^2O^3 . 10 Az H³. 6 WO³ + n H²O.

Sous l'action de la chaleur, il tend à donner, par suite de réduction partielle, une matière d'un joli bleu; la calcination à l'air en fait une poudre grise.

Le vanadate d'ammonium, versé de même dans une solution exactement neutralisée de chlorure purpuréo-cobaltique, produit tout d'abord un précipité rose jaunâtre; mais, en ajoutant une plus grande quantité du réactif, le précipité change peu à peu de coloration; il passe au jaune brunâtre ou au jaune souci, lorsque le vanadate est en excès dans la solution très faiblement acide. L'examen de ces deux précipités, difficiles à obtenir nettement isolés l'un de l'autre, tend à faire admettre les deux formules suivantes, abstraction faite de l'eau:

CO²O³. 10 Az H³. 3 Va²O⁵ pour le précipité rose, CO²O³. 10 Az H³. 6 Va²O⁵ pour le précipité jaune.

Ces sels, desséchés et chauffés, passent au brun et entrent aisément en fusion en formant une scorie noirâtre.

Ni les tungstates, ni surtout les vanadates à raison du mélange des deux sels, ne paraissent convenir aussi bien que les molybdates pour le dosage du cobalt.

3º Séparation du cobalt et du nickel. — Les sels de nickel ne sont pas transformés en sels suroxygénés, comme ceux du cobalt, par l'eau oxygénée en présence du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque. Ils forment des sels doubles ammonio-nickeleux, dont la coloration est bleue en présence d'un excès d'ammoniaque, verte s'il y a un petit excès d'acide. Le molyb-

date d'ammonium peut donner, dans ce dernier cas, si la concentration est assez grande, un précipité cristallin d'un vert très clair, que j'avais déjà signalé en 1889, et qui a été présenté beaucoup plus récemment comme un caractère distinctif du nickel, mais qui, je le répète, ne se produit visiblement qu'avec des solutions relativement concentrées.

La séparation des deux métaux ne se présente guère, en analyse, que dans les deux cas où il y a prédominance du cobalt avec très peu de nickel ou prédominance du nickel avec très peu de cobalt, ce que l'on sait en général d'avance d'après la nature ou l'origine du minerai ou du produit industriel.

S'il y a beaucoup moins de nickel que de cobalt, on ne devra opérer que sur quelques centigrammes de matière. Après dissolution et séparation des métaux précipités par l'ammoniaque, on [appliquera immédiatement la méthode indiquée plus haut pour la formation du sel purpuréo-cobaltique, puis on neutralisera et précipitera par le molybdate. Le précipité bien lavé sera exempt de nickel et fournira le dosage du cobalt.

Le nickel pourra ensuite être précipité, après addition de quelques gouttes d'ammoniaque, par une solution alcoolique de diméthylgly-oxime (¹) ou de α-benzyldioxime (²). La présence d'un peu de molybdate ammoniacal n'apporte aucune difficulté dans ce mode de dosage du nickel à la suite du cobalt. Il ne faudrait pas inverser l'emploi des deux réactifs; car la présence de la dioxime empêcherait la réaction du cobalt.

Si le nickel est en proportion dominante, on peut opérer sur 05,50 et 15; on procédera de la même façon pour former un premier précipité ammonio-cobaltique dans une solution très étendue, qu'on filtrera le plus tôt possible, avant la formation assez lente du molybdate ammonio-nickeleux. Le précipité sera redissous par de l'ammoniaque diluée, dont l'excès sera neutralisé jusqu'à très légère acidité; on ajoutera un peu de molybdate d'ammonium pour rendre complète la nouvelle précipitation du cobalt et achever le dosage. On réunira les deux solutions filtrées contenant la totalité du nickel, on chassera l'ammoniaque par ébullition avec un excès de soude et l'on ajoutera du brome ou de l'hypobromite de sodium pour transformer l'hydrate nickeleux en Ni²O³. 2H²O.

4º Séparation du cobalt et des autres métaux dont les sels sont solubles dans

(2) ATAK, The Analyst, 1913, et Ann. Chim. anal., 1913.

⁽¹⁾ Brenck, Zeitsch. f. anal. Chemie, 1907, et Ann. Chim. anal., 1908.

l'ammoniaque avec sels ammoniacaux. — S'il y a du manganèse dans la solution, on l'éliminera dès le début, en même temps que le fer, par l'emploi d'eau oxygénée et d'ammoniaque en faible excès. L'opération sera renouvelée sur le précipité des deux oxydes ferrique et manganique, s'il est un peu volumineux. A la solution filtrée, on appliquera la méthode du molybdate.

S'il y a du zinc ou du cadmium avec le cobalt, on devra d'abord transformer le sel cobalteux en sel purpuréo-cobaltique, puis neutraliser entièrement l'ammoniaque. On fera alors la précipitation par le molybdate; mais il sera bon de redissoudre par l'ammoniaque le précipité, qui peut retenir un peu de sel étranger, et de faire une seconde précipitation.

On opérera à peu près de même, si la solution renferme du cuivre; mais ce métal paraît se fixer dans le précipité rose plus aisément que les autres métaux solubles dans l'ammoniaque. Il est donc encore plus nécessaire de renouveler deux fois la précipitation du molybdate purpuréo-cobaltique.

Dans ces différents cas, la méthode n'est à recommander que si l'on a en vue le dosage seul du cobalt; car la présence du molybdate, ajouté comme réactif, compliquerait beaucoup le dosage ultérieur des autres métaux : zinc, cadmium ou cuivre.

M. DEPÉRET présente à l'Académie un Ouvrage intitulé: Monographie de la faune de Mammifères fossiles du Ludien inférieur d'Euzel-les-Bains (Gard).

Cette belle faune représente une intéressante étape d'évolution entre deux faunes bien connues : celle du gypse de Paris illustrée par Cuvier et celle des grès bartoniens du Castrais étudié par Noulet et par M. Stehlin. J'ai pu ainsi étudier les mutations intermédiaires et les préciser avec soin.

D'autre part, je considère ce Mémoire comme une application des méthodes rigoureuses de la Paléontologie moderne, consistant à suivre d'étage en étage d'une part les mutations descendantes, de l'autre les mutations ancestrales de chaque espèce étudiée.

Comme je l'ai exposé en 1905 à l'Académie dans une série de Notes, on aboutit le plus souvent à deux hiatus : l'un placé au sommet du rameau phylétique et correspondant à l'extinction totale du rameau presque toujours par voie de gigantisme; l'autre placé à la base du rameau et correspondant à une brusque migration d'origine lointaine et très souvent inconnue.

En ce qui concerne la faune d'Euzel, sur 21 rameaux étudiés, 12 ne dépassent pas le Ludien, 3 s'éteignent à la fin du Sannoisien, 6 atteignent mais ne dépassent pas le milieu de l'Oligocène. Aucun d'eux ne se per-

pétue dans le Néogène ni dans la faune actuelle.

En ce qui concerne leur origine, 2 seulement peuvent être suivis jusqu'à l'Eocène inférieur, 11 datent du Lutécien, 4 du Bartonien, 4 du Ludien inférieur. Nous avons ainsi la démonstration de l'existence d'une grande migration lutécienne, ayant entraîné un véritable renouvellement de la faune des Mammifères terrestres éocènes de la région européenne.

CHIMIE PHYSIQUE. — Changements de la dilatation des alliages de fer et de nickel sous l'action de divers traitements thermiques ou mécaniques. Note de M. Ch.-Éd. Guillaume.

Des recherches dont les résultats ont été présentés récemment à l'Académie (') ont montré que la dilatabilité de l'invar est abaissée par la trempe et par l'écrouissage, tandis qu'elle est relevée par une chauffe avec refroidissement lent. J'ai poursuivi, de façon il est vrai moins complète et moins systématique, sur d'autres alliages de fer et de nickel, des investigations de même nature, dont les résultats sont condensés dans cette Note.

Les alliages ont tous été préparés aux aciéries d'Imphy, où ont été effectués également une partie des traitements thermiques et tous les étirages; d'autres traitements thermiques ont été pratiqués par mes soins; enfin, M. E. Baudin, chef des travaux de fabrication à la Manufacture nationale de Sèvres, a bien voulu soumettre quelques tiges à un recuit au four à porcelaine. Ces tiges, enfermées dans un tube de fer qu'on avait achevé de remplir avec du sable siliceux, furent portées à une température voisine de 1000°, et refroidies en trois ou quatre jours. Elles furent trouvées incrustées de sable, à tel point qu'elles agissaient comme des meules sur les outils d'acier. Plusieurs des tiges ainsi recuites ayant été reconnues moins dilatables qu'avant le traitement, alors qu'on s'attendait à une action de sens contraire, on a été tout naturellement conduit à penser qu'elles avaient subi des modifications d'ordre chimique, et l'on en a ramené trois à l'état naturel, par une chauffe au rouge cerise avec refroidissement à l'air.

Les alliages sur lesquels j'ai opéré possédaient les compositions données ci-après :

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 163, 1916, p. 654, 741, 966.

	Composition des échantillons (p. 100).									
Numéros des coulées.	Ni.	Mn.	Si.	C.						
1843	27,5	1,2	0,4	-0,4						
133	27,6	0,2	0,5	0,4						
765	28,7	0,5	0,2	0,2						
1186	42,9	1,8	0,2	0,2						
743	43,0	0,8	0,2	0,1						
1265	49,8	1,6	0,3	0,1						
3411	55,8	0,9	0,3	0,2						
502	69,0	1,1	0,2	0,2						

Le manganèse agissant dans l'alliage en quelque mesure comme remplaçant du fer, les deux premiers alliages du Tableau sont beaucoup plus éloignés l'un de l'autre qu'il ne résulterait de leur teneur en nickel.

Entre les divers états d'un même alliage, le coefficient des termes quadratiques a présenté, dans plusieurs cas, des changements notables qui dépassent nettement les erreurs possibles des observations; mais l'examen de ces changements et les conclusions que l'on peut en tirer pour la constitution des alliages sortiraient du cadre de cette Note. On s'est donc borné à donner, dans la dernière colonne du Tableau ci-après, la valeur de ce coefficient qui semble normale pour chacun des alliages (moyenne des nombres considérés comme normaux).

Le coefficient du premier terme a été rapporté à la température de 20°, qui est très voisine de celle pour laquelle il présente le maximum de sécurité.

			106	· \alpha_{20} ·	S Made Line		109.β.
Numéros des			Recuite		9	Trempée	The Park
coulées.	Naturelle.	Trempée.	à Imphy.	à Sèvres.	Naturelle.	étirée (1).	
1843	11,42	11,92	12,76			12,06	+34,6
133	13,73	14,03	14,45			13,79	+23,4
765	11,61	11,26	11,09	10,42	11,20	10,86	+26,4
1186	7,98	7,71		7,23	7,07	6,98	- 4,3
743	7,35	7,19		7,17	7,09	6,48	- 2,4
1265	9,86	9,78	10,03	10,10		9,48	- I,2
3411	11,08	10,93		11,12		10,67	+ 1,2
502	12,01	11,98	11,96	11,88		11,94	+ 4,5

L'examen des nombres ci-dessus montre que, pour les deux alliages de

⁽¹⁾ Allongée par étirage, dans la plupart des cas, de 50 pour 100.

la plus faible teneur en nickel (alliages à peine magnétiques à la température ordinaire), tous les traitements thermiques et même l'étirage ont relevé la dilatation; les actions sont notables pour le premier alliage, beaucoup plus faibles pour le deuxième. Pour le troisième, tous les traitements abaissent la dilatation, et le retour à l'état naturel montre que cet abaissement est réel pour le recuit. Les alliages suivants se comportent à la façon de l'invar, mais avec des changements sensiblement plus faibles. Pour le dernier, enfin, la trempe et l'étirage abaissent la dilatation; quant au recuit avec refroidissement au four, il a conduit également à un faible abaissement; mais, le retour à l'état naturel n'ayant pas été effectué, on ne sait pas encore si cet abaissement est dû à des causes chimiques ou thermiques; la première hypothèse est probable. Pour cet alliage, les autres changements sont environ vingt fois plus petits que ceux observés dans l'invar après des traitements analogues.

On voit donc que, si l'on part des premiers alliages réversibles, en élevant progressivement la teneur en nickel, on trouve d'abord des changements en partie de sens contraires de ceux qui ont été constatés pour l'invar; puis ces changements prennent tous le même signe que dans l'invar, mais vont en s'atténuant, pour n'être plus que difficilement perceptibles aux teneurs où l'anomalie elle-même est près de disparaître. Ces changements semblent donc intimement liés à l'anomalie; ils croissent, s'annulent, ou même se renversent avec elle.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — Sur les conditions de formation du coke.

Note de MM. Georges Charpy et Marcel Godchot.

Les conditions de formation du coke sont bien connues dans leur ensemble, mais n'ont cependant pas fait l'objet de déterminations quantitatives précises. Cette étude, qui n'est pas nécessaire avec les houilles à coke proprement dites, aurait grand intérêt quand il s'agirait d'utiliser des charbons à composition limite; elle permettrait sans doute, d'une part, d'améliorer la qualité du coke fourni par des houilles médiocres; d'autre part, d'étendre sensiblement la gamme des houilles considérées comme utilisables à ce point de vue.

Comme première contribution à cette recherche, nous nous sommes proposé, au cours de l'étude que nous poursuivons sur certains charbons du centre de la France, d'établir une méthode de laboratoire permettant de multiplier les essais dans des conditions très variées et toujours bien précisées. Pour définir la qualité du coke, nous avons employé la résistance à la compression, exprimée en kilogrammes par centimètre carré, facile à mesurer au moyen d'une petite machine à levier.

Le charbon à essayer est pulvérisé et soigneusement tamisé de façon à n'être formé que de grains ayant sensiblement la même grosseur (tamis 120); on le maintient pendant quelques jours dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à la température de 18°-20° pour l'amener à un état d'humidité déterminé. La poudre est alors tassée dans un petit tube en terre réfractaire et comprimée sous une pression de 5^{kg} par centimètre carré. Le tube, fermé à ses deux extrémités par des disques en tôle solidement maintenus, est ensuite chauffé dans un four électrique de masse suffisante pour que l'introduction du charbon ne produise pas de modification appréciable dans le régime de chauffage.

Cette méthode ne s'appliquera peut-être pas sans quelques modifications à tous les charbons; avec ceux que nous étudions, elle fournit de petits cylindres de coke parfaitement réguliers (12^{mm} de diamètre sur 20^{mm} de hauteur) faciles à essayer à la compression et qui, dans les mêmes conditions, donnent toujours des chiffres sensiblement constants, comme on le verra dans le Tableau reproduit plus loin.

Après avoir vérifié d'après cette méthode des faits déjà connus relativement à l'influence néfaste sur la cokéfaction de l'oxydation des charbons (étudiée notamment par M. Boudouard) et du chauffage progressif de la houille, nous nous sommes proposé de déterminer comment variait la résistance du coke avec la température de cuisson, dans les limites admissibles en pratique. Pour cela, le tube chargé de charbon était introduit brusquement dans le four préalablement porté à une température t^o et maintenu à cette température pendant 1 heure. Nous reproduisons dans le Tableau ci-après les résultats obtenus sur trois charbons provenant des mines de Noyant (Allier), les Ferrières (Allier) et Saint-Eloy (Puy-de-Dôme) que nous avons déjà examinés dans une Note antérieure (1) cokéfiés à 650°, 800° ou 1000°.

Chaque expérience était répétée six fois dans les mêmes conditions; nous reproduisons les résultats individuels en même temps que la moyenne pour mettre en évidence la précision de la méthode et établir que les écarts accidentels sont beaucoup moindres que les différences observées:

⁽¹⁾ Sur l'oxydation des houilles (Comptes rendus, t. 163, 1916, p. 745).

Résistance à la compression, en kilogrammes par centimetre carre.								
	Charbon de S	aint-Éloy.	Charbon des	Ferrières.	Charbon de Noyant.			
Température de cokéfaction.	Résultats individuels. Moyenne.		Résultats individuels.	Moyenne.	Résultats individuels.	Moyenne.		
65n°	\begin{pmatrix} \text{kg} \\ 20 \\ 22 \\ 19 \\ 17 \\ 20 \\ 21 \end{pmatrix}.	19,85	18 19 21 17 20	19,0	99 98 94 100 104 105	100,0		
800°	$ \begin{array}{c} 31 \\ 29 \\ 36 \\ 35 \\ 34 \\ 32 \end{array} $	32,9	27 30 31 28 34 33	30,5	92 98 93 94 90 95	93,6		
100000	35 36 38 41 40 40 42	38,7	49 44 48 42 43 46	45,0	39 33 36 38 35 37	36,3		

L'influence de la température est considérable et, croyons-nous, plus marquée qu'on ne l'aurait supposé a priori. Mais ce qui est surtout frappant, c'est qu'elle ne se produit pas dans le même sens pour les différents charbons. Alors que les charbons de Saint-Éloy et des Ferrières, qui ne donnent à basse température qu'un coke à 20kg pratiquement inemployable, fournissent à 1000° un coke à 40kg encore médiocre certainement, mais néanmoins utilisable pour certains emplois, le charbon de Noyant donne, à 650°, un coke de 100kg, de bonne qualité et, à 1000°, un produit presque inférieur à celui des autres houilles. Ces différences s'accentuent plutôt quand on complique le traitement thermique. Ainsi, si après avoir chauffé à 650° on monte graduellement la température jusqu'à 1000°, on observe que les cokes de Saint-Éloy ne sont pas sensiblement améliorés, tandis que celui de Noyant arrive à 130kg de résistance, ce qui correspond aux très bons cokes métallurgiques.

Nous comptons revenir sur l'origine de ces écarts, mais nous croyons utile de signaler dès maintenant l'importance considérable que présente, au point de vue de la fabrication du coke, la détermination, pour chaque charbon, du traitement thermique le plus favorable à la qualité du coke produit.

RAPPORTS.

Rapport sommaire présenté, au nom de la Commission de Balistique, par M. P. Appell, sur une Note de M. R. Risser.

L'Académie, dans sa séance du 21 mai 1917, a reçu de M. R. RISSER une deuxième Note relative à la recherche de la variation de la portée résultant de l'effet du vent.

En raison des circonstances actuelles, la publication de cette Note doit être différée.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. A. Chauveau, décèdé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 49,

M. Leclainche M. Moussu M. Vallée	>>		•	١.	•		è	•	٠	٠	24 »
Au second tour de scr	utin, l	e n	or	nb	re	de	e v	ot	an	ts	étant 49,
M. Leclainche	obtien	t.				. (٠	26 suffrages
M. Moussu	. »	•							٠,		23 · »

M. Leclainche, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu par M. le Président.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Solution d'un problème remarquable relatif à la nouvelle table de diviseurs des nombres, par M. Ernest Lebon.

MM. PAUL JANET et S. Pozzi prient l'Académie de vouloir bien les comprendre au nombre des candidats à l'une des places vacantes dans la division des Académiciens libres.

THÉORIE DES NOMBRES. — Sur les formes biquadratiques à indéterminées conjuguées et à coefficients entiers. Note de M. Gaston Julia.

Il s'agit ici des formes

$$f(x, y) = ax^{2}x'^{2} + bx^{2}x'y' + b'xyx'^{2} + cx^{2}y'^{2} + c'x'^{2}y^{2} + dxyx'y' + exyy'^{2} + e'x'y'y^{2} + fy^{2}y'^{2}$$

$$(a, d, f \text{ entiers réels}; b \text{ et } b', c \text{ et } c', e \text{ et } e' \text{ entiers complexes conjugués}).$$

I. Pour qu'une telle forme se décompose en produit de deux formes d'Hermite

$$f(x, y) = (\alpha_1 x x' + \beta_1 x y' + \beta_1' x' y + \gamma_1 y y')(\alpha_2 x x' + \beta_2 x y' + \beta_2' x' y + \gamma_2 y y'),$$

on trouve qu'il faut qu'en écrivant le polynome $\varphi(z,z')=f(z,z)$ sous la forme

$$\varphi(z, z') = f(z, 1) = pz'^2 + qz' + r$$

(p, q, r étant des trinomes du deuxième degré en z),

on ait identiquement

$$q^2 - 4pr = P^2,$$

P étant un trinome du deuxième degré en z. Cette condition étant remplie, $\varphi(z,z')=$ o représente un système de deux cercles (') et les racines du trinome P sont :

⁽¹⁾ Nous supposons d'abord que chacun de ces cercles a une équation en (ξ, η) à coefficients réels $(z \xi + i\eta)$.

- 1° Ou bien les points communs à ces deux cercles si ces points communs sont réels;
- 2º Ou bien les points limites du faisceau déterminé par ces deux cercles si les points communs sont imaginaires.

Dans tous les cas P aura ses coefficients entiers puisque $q^2 - 4pr$ a ses coefficients entiers.

On peut même reconnaître aisément que la forme de Dirichlet dont les racines sont les racines de P est une de ces formes particulières (étudiées dans mes Notes des 20 novembre et 4 décembre 1916) qui engendrent des corps simplement quadratiques, et qui se conservent par une infinité de substitutions modulaires hyperboliques. On sait aussi qu'il existe une infinité de formes d'Hermite indéfinies à coefficients entiers, contenant une telle forme de Dirichlet.

De là se tirent plusieurs conclusions:

- 1° Si les formes f_4 et f_2 en lesquelles f se décompose sont indéfinies et ont des demi-sphères représentatives sécantes, le cercle d'intersection Γ représentera la forme de Dirichlet F précédente aux racines P(z) = 0. La réduction de f se fait à l'aide des mêmes substitutions que celle de F (voir Comptes rendus, t. 164, 1917, p. 619); à cause des propriétés rappelées de F, les réduites de f formeront une suite périodique composée d'un nombre fini de formes se reproduisant périodiquement une infinité de fois. Si donc la forme f a ses coefficients entiers, on voit qu'il se produit le même fait que pour les formes quadratiques binaires indéfinies à coefficients entiers réels, le nombre des réduites est fini.
- 2º Il existe un groupe cyclique de substitutions modulaires hyperboliques qui conservent la forme biquadratique f envisagée, lorsque f satisfait aux conditions du 1º.
- 3° Toujours dans les mêmes conditions, on peut, d'une infinité de manières, trouver deux formes d'Hermite Φ et Ψ , indéfinies, à coefficients entiers, à demi-sphères représentatives sécantes suivant le demi-cercle Γ , et telles que l'on ait identiquement

 $f = A\Phi^2 + 2B\Phi\Psi + C\Psi^2,$

A, B, C étant trois nombres rationnels réels tels que B² - AC > 0.

 4° Si l'on envisage maintenant les cas où les formes f_1 et f_2 de décomposition ne sont pas toutes deux indéfinies et à demi-sphères représentatives sécantes, on voit que f peut encore toujours se ramener au type

$$f = \mathbf{A}\Phi^2 + 2\mathbf{B}\Phi\Psi + \mathbf{C}\Psi^2,$$

 Φ et Ψ étant des formes d'Hermite à coefficients entiers, dont les cercles représentatifs du plan $O\xi\eta$ n'auront jamais de point commun réel; A, B, C sont rationnels, réels, et $B^2 - AC > o$. Φ et Ψ peuvent être définies ou indéfinies.

Conclusion. — Les formes biquadratiques à coefficients entiers décomposables en un produit de deux formes d'Hermite se ramènent à l'une ou l'autre des deux catégories suivantes bien distinctes :

Première catégorie. — Les formes de décomposition sont indéfinies et leurs demi-sphères représentatives sont sécantes suivant Γ . f se ramène au type

 $A\Phi^2 + 2B\Phi\Psi + C\Psi^2$ (A, B, C entiers réels; $B^2 - AC > 0$)

d'une infinité de façons, mais toujours Φ et Ψ seront des formes d'Hermite indéfinies, à coefficients entiers et à demi-sphères représentatives sécantes suivant Γ .

Deuxième catégorie. — Toutes les formes biquadratiques décomposables qui n'entrent pas dans la première catégorie. On les ramène, d'une infinité de façons, au type

$$A\Phi^2 + 2B\Phi\Psi + C\Psi^2$$
 (A, B, C entiers réels; $B^2 - AC > 0$),

mais jamais Φ et Ψ , formes d'Hermite à coefficients entiers, ne seront deux formes indéfinies à demi-sphères représentatives sécantes.

Si Φ est définie, son point représentatif est sur Γ ; si Φ est indéfinie, sa demi-sphère représentative est orthogonale à Γ .

Toute forme de la première catégorie est conservée par un groupe cyclique infini de substitutions modulaires hyperboliques.

Elle a un nombre limité de réduites se reproduisant périodiquement.

Une forme quelconque de la deuxième catégorie n'a qu'une réduite, mais elle n'admet pas, en général, de substitution modulaire automorphe. Certaines classes seulement de formes de la deuxième catégorie admettent des groupes finis de deux ou trois substitutions modulaires elliptiques; on en a facilement les types canoniques.

On voit l'analogie des deux catégories avec les formes quadratiques binaires réelles indéfinies et définies à coefficients entiers.

II. f peut se décomposer en un produit tel que

$$\mathbf{A}(xx' - \alpha xy' - \beta x'y + \gamma yy')(xx' - \alpha'x'y - \beta'xy' + \gamma'yy')$$

de deux formes qui sont conjuguées l'une de l'autre sans être chacune une forme d'Hermite. Cela arrive si la quartique $\varphi(z,z')=0$ comprend deux cercles imaginaires conjugués [dont les équations en (ξ,η) ont des coefficients conjugués]. Les considérations du I relatives à P(z) subsistent, et l'on montre qu'on peut toujours ramener f au type

$$A\Phi^2 + 2B\Phi\Psi + C\Psi^2$$
 (A, B, C entiers réels; $B^2 - AC < 0$).

 Φ et Ψ auront des propriétés identiques à celles des première et deuxième catégories de I, selon que la quartique $\varphi(z,z')=0$ aura ses points doubles réels ou imaginaires conjugués.

NAVIGATION. — Les atterrages, en temps de brume, des grands ports français sur l'océan Atlantique. Note de M. J. Renaud, présentée par M. Ch. Lallemand.

Les atterrages sont les parties de la terre qui servent aux marins à déterminer leur position en approchant des côtes. Avec les perfectionnements apportés à l'éclairage et au balisage, l'atterrissage, c'est-à-dire l'opération qui consiste à reconnaître la terre, n'offre, par temps clair, aucune difficulté. Il n'en est pas de même en temps de brume; les atterrages sont alors constitués par la forme et par la nature des fonds sous-marins. Comme un navire à grande vitesse doit pouvoir arriver rapidement à sa destination quel que soit l'état de l'atmosphère, il est important d'étudier à ce point de vue les conditions que présentent les ports destinés à recevoir les paquebots transatlantiques.

Un bâtiment venant des ports de l'Amérique du Nord peut parfois traverser l'Océan sans que l'état du ciel lui permette de faire des observations astronomiques. S'il se rend au Havre, il fait route vers la pointe Sud-Ouest de l'Angleterre. En cas de brume, comme il a sur sa droite la large entrée de la Manche, il s'écartera de la côte anglaise, sans la reconnaître, et il infléchira sa route sur la droite pour se diriger vers la presqu'île du Cotentin. Pendant ce trajet il pourra en sondant déterminer approximativement sa position, car les fonds de la Manche vont en diminuant à peu près régulièrement à mesure qu'on pénètre dans cette mer. Si, en approchant de la côte française, la visibilité est encore insuffisante, le navire, se maintenant par des profondeurs supérieures à 30^m, contourne la pointe de Barfleur et s'engage dans la baie de Seine où il a l'avantage de trouver des profondeurs progressivement décroissantes. En se dirigeant vers la

partie Sud de la baie, il pourrait, grâce à la disposition des courbes de niveau, connaître par la sonde sa distance exacte à la côte et se rendre au mouillage du Havre en suivant une ligne brisée. Mais, bien que le relief sous-marin de la partie Est de la baie se prête moins bien à la détermination d'une position précise, les paquebots n'hésitent pas à faire depuis les abords de Barfleur une route directe vers le Havre; car il a suffi de mouiller une cloche sous-marine à une distance convenable de la rade pour qu'ils puissent par ce moyen rectifier leur route et arriver facilement au mouillage sans avoir aperçu la terre. Ainsi : large ouverture, en entonnoir, de la Manche; puis, dans cette mer, profondeurs diminuant régulièrement en allant vers l'Est; enfin, dans la baie de Seine, plage sous-marine en pente douce permettant, avec les précautions habituelles, de faire route sans aucun risque d'échouage; telles sont les conditions naturelles qui font du Havre, à ce point de vue, un port privilégié.

Bien différent est l'atterrissage d'un paquebot qui traverse l'Océan à destination de Brest. Quelle que soit l'incertitude de son point estimé, le navire ne pourra infléchir sa route ni à droite, ni à gauche; il devra se diriger sur la pointe, hérissée de récifs, de la côte du Finistère. De plus, en approchant de la terre, le bâtiment est soumis à des courants traversiers violents dont il est difficile d'estimer la vitesse et qui ont sur sa route une influence d'autant plus grande qu'il est obligé de ralentir son allure par suite de la brume. Aussi, même si les observations astronomiques de la journée précédente ont été satisfaisantes, ces parages sont-ils trop dangereux pour qu'on puisse tenter l'entrée de la rade sans avoir vu la terre. Les récifs sont accores ; quelques instants après avoir reconnu par la sonde une profondeur supérieure à 100^m, le navire peut rencontrer un écueil et sombrer corps et biens.

Sans doute, il existe une méthode qui permet à un marin entraîné à ce genre de recherches de conduire son navire jusqu'à l'avant-goulet de Brest sans avoir aperçu la terre; mais, pour la pratiquer, il est indispensable de procéder à de longs tâtonnements, incompatibles avec les nécessités d'une navigation à grande vitesse. Il faut commencer par reconnaître, en le traversant plusieurs fois, l'éperon sous-marin qui prolonge, au large, la chaussée de Seine. On perdrait ainsi l'avantage que possède Brest d'être le point le plus rapproché des côtes de l'Amérique du Nord. Les distances de New-York à Brest, au Havre, à Saint-Nazaire, à La Pallice et au Verdon sont respectivement de 2954, 3130, 3063, 3118 et 3112 milles marins. La durée de la traversée de l'Océan par Brest n'est donc abrégée, pour des paquebots rapides, que d'environ 7 heures par rapport à celle du Havre, de La Pallice ou du Verdon, et de 5 heures par rapport à celle de Saint-Nazaire.

Il faut ajouter que, d'après un dépouillement portant sur 16 années d'observations faites, de 1892 à 1907, au sémaphore d'Ouessant, la fréquence moyenne de la brume est de 12 pour 100 dans ces parages, avec un maximun de 17 pour 100 pendant le mois de juin et un minimum de 7 pour 100 pendant le mois de novembre. Les brumes d'une durée de 24 heures consécutives règnent pendant 10 jours par an en moyenne; celles qui persistent pendant 48 heures sont au nombre de trois par an environ.

Il résulte de ces conditions que la situation de Brest, admirable à beaucoup de points de vue et notamment pour un port de guerre, n'est pas favorable à l'escale des transatlantiques.

Entre Penmarc'h et l'entrée de la Gironde s'étend, devant la côte, un grand plan incliné qui relie les abîmes de l'Océan aux petits fonds qui précèdent le rivage; sur ce plateau les profondeurs de 300^m à 50^m diminuent à peu près régulièrement à mesure qu'on approche de la terre. Le navigateur peut ainsi déterminer par la sonde sa distance à la côte. De plus, sur le sable qui recouvre cet immense glacis s'étale une bande de vase, véritable sleuve de boue d'une largeur moyenne de 40^{km}. Cette particularité, outre le grand intérêt qu'elle présente pour l'Océanographie, donne au marin un nouveau moyen de reconnaître sa position. Ensin Rochebonne, le seul écueil qui existe dans ces parages, est facile à éviter en ayant soin de sonder fréquemment.

En approchant de la côte, après avoir atteint la ligne des fonds de 50^m, on ne trouve pas, au voisinage des grands ports, une plage sous-marine analogue à celle de la baie de Seine. Il n'est pas possible d'arriver au mouillage de Saint-Nazaire ou du Verdon avec la seule indication de la sonde. Seul sur cette partie de la côte, le Pertuis d'Antioche peut être pratiqué, par brume, sans danger; devant son entrée, le sol sous-marin est divisé en zones assez distinctes pour permettre de se diriger avec les renseignements donnés par la profondeur de l'eau et la qualité du fond. La fosse d'Antioche étant atteinte, on gagne sans difficulté le mouillage des Basques, devant La Rochelle, en suivant à la sonde le bord Sud de la fosse. Ces conditions constituent, pour le port de La Pallice, une situation nautique avantageuse.

Les considérations qui précèdent n'auraient plus la même importance si, grâce aux progrès de la science, on arrivait à fixer la position exacte d'un navire par les signaux hertziens qui sont installés pour essais. Mais, avec les moyens dont on dispose actuellement, il serait imprudent de ne pas

tenir compte des conditions naturelles des atterrages, dans le choix d'un point d'escale d'une ligne transatlantique.

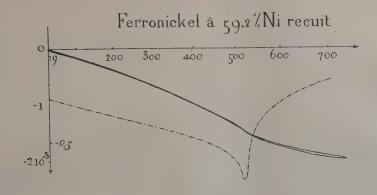
PHYSIQUE. — Dilatomètre différentiel enregistreur. Nôte de M. P. Chevenard, présentée par M. Henry Le Chatelier.

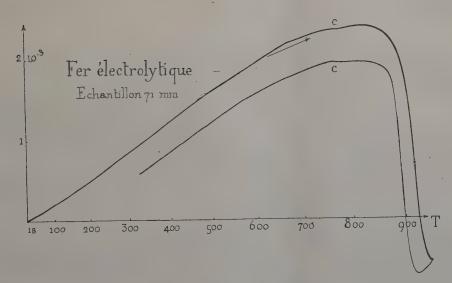
Le dilatomètre qui va être décrit a été créé en vue de l'analyse thermique des aciers et de l'étude de la dilatabilité des alliages spéciaux. L'appareil rapporte la dilatation du métal étudié à celle d'un étalon convenablement choisi; il trace automatiquement une courbe dont l'ordonnée est, par suite, la différence des dilatations des deux échantillons; la température, de son côté, est repérée par la dilatation de l'étalon, qui parcourt l'axe des abscisses.

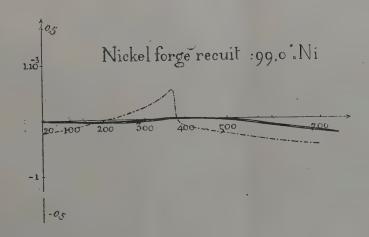
Les éprouvettes ont la forme de cylindres terminés d'un côté par une face plane, de l'autre par une pointe arrondie; elles sont contenues dans deux tubes de silice juxtaposés, fermés à un bout, et peuvent être portées à la même température au moyen d'un four électrique à résistance, garni intérieurement d'un moufle métallique. Deux tiges de silice, intérieures aux tubes, pressées par des ressorts de rappel sur les faces terminales planes des éprouvettes, reportent au dehors du four les dilatations de ces éprouvettes, et les transmettent à un levier optique. Ce levier, muni d'un miroir, est pivoté sur trois pointes disposées aux sommets d'un triangle rectangle. La pointe de l'angle droit et une autre pointe se déplacent, perpendiculairement au miroir, respectivement de la dilatation de l'étalon et de la dilatation de l'échantillon étudié. La troisième pointe conserve par rapport aux tubes de silice un niveau invariable; elle repose dans une rainure qui empêche toute rotation du levier optique dans son plan. La longueur des échantillons est en général de 50mm.

L'amplification dans le sens de l'ordonnée atteint 300 fois; elle a été mesurée au moyen d'un calibre de verre déterminé avec une haute précision par M. Ch.-Ed. Guillaume. Le tarage thermométrique de l'abscisse a été obtenu par comparaison avec un couple Le Chatelier.

Aux vitesses usuelles de chauffe et de refroidissement (200 à 300 degrés par heure) et en dehors des phénomènes thermiques de transformation, l'écart de température des deux éprouvettes n'excède jamais 2 degrés. La transformation allotropique d'un acier crée un écart de sens connu de l'ordre de 5 degrés.







L'étalon employé pour l'étude des aciers est un alliage de nickel et de chrome (10 pour 100 Cr) appelé baros. Le baros, très peu oxydable, doué d'une résistance mécanique élevée à chaud, a une capacité calorifique moyenne à peu près égale à celle des aciers. Il est amagnétique et, par suite, dépourvu d'anomalie thermique; sa loi de dilatation, presque exactement réversible, peut se représenter de 0° à 900° par une formule parabolique: $\alpha = 12,80.10^{-6}$; $\beta = 4,33.10^{-9}$. En raison de l'existence du terme quadratique, les abscisses croissent plus vite que les températures correspondantes, et les courbes sont ainsi anamorphosées.

L'appareil, simple, robuste et sensible, complètement à l'abri des trépidations, permet, par l'emploi de la méthode différentielle, de déceler les

plus faibles singularités dilatométriques.

La courbe du ferro-nickel à 59,2 pour 100 Ni fait ressortir, en la dégageant de l'allongement thermique normal, la contraction anomale qui accompagnela transformation magnétique. Dans le domaine des ferro-nickels réversibles, cette contraction, maxima pour la composition correspondant à Fe² Ni, tend vers zéro quand la teneur en nickel s'approche de 68 pour 100. De cette teneur au nickel pur, la singularité de dilatation réapparaît, mais avec un sens différent: les diagrammes du ferro-nickel à 59,2 pour 100 Ni et du nickel forgé et, d'une manière plus évidente, leurs courbes dérivées (tracées en traits et points), affectent en effet des dispositions symétriques par rapport à l'axe des températures.

La disparition du magnétisme du fer électrolytique entraîne un changement d'allure de la courbe de dilatation, comparable à celui qui s'observe dans le cas du ferro-nickel à 59,2 pour 100 Ni, mais disposé symétriquement par rapport à l'axe des températures. Pour mettre ce fait en relief, on a rendu, par un choix convenable de la longueur des échantillons (fer: 71^{mm}, baros: 50^{mm}) la région « bêta » à peu près horizontale. On note vers 760° le crochet C observé par M. C. Benedicks (¹); ce crochet, dont l'amplitude croît avec la vitesse de chauffe ou de refroidissement, semble dû à un écart de température des deux éprouvettes provoqué par la chaleur de la transformation magnétique réversible.

⁽¹⁾ C. Benedicks, Expériences sur l'allotropie du fer (Journal of the Iron and Steel Institute, mai 1914).

GÉOLOGIE. — Limites de l'Aquitanien marin dans la région provençale.

Note (¹) de MM. J. REPELIN et L. JOLEAUD, présentée par M. Pierre
Termier.

Les dépôts aquitaniens des environs de Carry ont été pendant longtemps considérés comme les plus orientaux des affleurements marins de cette époque dans la région provençale, si l'on excepte ceux à caractère plutôt lagunaire d'Eguille et de la Trevaresse, près d'Aix. La découverte faite par M. Depéret de fossiles marins dans une zone argileuse intercalée dans les formations saumâtres du bassin de Marseille, au cap Janet, commença à montrer que la mer n'était pas éloignée du rivage actuel. La faune trouvée dans cette assise, Cyrena semistriata Desh., Psammobia massiliensis Dep., Lucina ornata Ag., Corbula sp., Potamides plicatus Brug., Pot. submargaritaceus Braun, Cerithium bidentatum Defr., avait cependant encore un caractère mixte. La limite, vers le Nord, semblait à peine atteindre le massif jurassique de la Nerthe. Une nouvelle découverte, faite en 1908, apporta des précisions au sujet de cette limite d'extension des dépôts aquitaniens. Il s'agissait de curieuses poches dans les dolomies jurassiques, mises en évidence par l'exploitation de ces roches et situées à une grande hauteur audessus du niveau actuel de la mer. Nous les avons photographiées dès leur découverte pour garder une preuve indiscutable de leur existence. Elles étaient remplies d'un calcaire rosé, grenu, analogue à certaines assises de l'Aquitanien de Carry, qui nous a fourni dès 1908 des fossiles tels que des Huîtres, des Lamellibranches divers en mauvais état de conservation et des débris de Scutelles. Le caractère franchement marin de cette faune est donc indiscutable. Un an après environ, l'un de nous signala (2) de nombreux fossiles trouvés par M. le D'Gilles dans une de ces poches près de la batterie de la Corbière, à la carrière de l'Aiguillon. C'étaient des moules externes et internes de Trochus, Haliotis, Ostrea, Arca, Cardium, Lucina, avec des coquilles de Potamides et des moules internes de Cyclostomes et d'Helix. Vasseur, à qui M. Joleaud avait soumis ces fossiles, devait les étudier, mais à sa mort le travail n'avait pu être abordé. Nous l'avons repris récemment et nous sommes arrivés à un résultat intéressant.

Les précisions que ne pouvaient nous fournir les fossiles marins, dont la plupart sont communs à l'Aquitanien inférieur, moyen et supérieur, nous

(1) Séance du 4 juin 1917.

⁽²⁾ L. Joleaud, Bull. Soc. linn. de Provence, t. 2, 1911, p. 95.

ont été fournies par la présence de Helix Moroguesi Brongn. qui, contrairerement aux indications de M. Dollfus (†), peut être considérée comme caractéristique de l'Aquitanien inférieur, niveau à Helix Ramondi Brongn. Il est nécessaire d'insister sur ce point. Les gisements cités par Noulet dans son Mémoire sur les coquilles fossiles des terrains d'eau douce du sud-ouest de la France et tous ceux que nous connaissons appartiennent à ce niveau, et nous n'avons jamais recueilli cette forme dans l'Aquitanien supérieur. Les gisements de la Beauce et de l'Orléanais sont également, comme l'indique Deshayes, dans le calcaire de Beauce.

Les fossiles marins trouvés avec cet Helix et que nous avons pu étudier en prenant les empreintes des moules externes sont : Potamides margaritaceus Brocch., Pot. submargaritaceus Braun, var. rhodanicus Font., Pot. pseudocostellatus Font., Ostrea aginensis Tournouer, et un cyclostome du groupe du Cyclostoma Draparnaudi Math., mais plus allongé et à tours plus nombreux. Les Lamellibranches appartiennent aux genres déjà cités, mais sont spécifiquement indéterminables. Il y a donc là une association des formes marines de Carry, des formes saumâtres du bassin d'Aix et de formes terrestres contemporaines de H. Ramondi.

La situation élevée de ces poches, ainsi que la présence de *Potamides* du bassin d'Aix, paraît indiquer une relation directe avec ce bassin par-dessus la chaîne de la Nerthe avant la surrection du Miocène. C'est la conclusion à laquelle l'un de nous était déjà arrivé pour le Sannoisien et le Stampien (Rupélien) et qu'il convient d'étendre également à l'Aquitanien.

La limite entre la zone marine et la zone lagunaire devait se trouver un peu à l'ouest du méridien de Marseille. Peut-être remontait-elle assez haut dans la vallée du Rhône (²). En tous cas la mer s'étendait sur l'emplacement de la chaîne de la Nerthe comme l'indique la position du petit lambeau que nous avions signalé en 1900 (³) à l'est des Valletons (entre les Martigues et Saint-Pierre) et qui, contrairement à ce que nous pensions alors, doit être attribué à l'Aquitanien (bancs à Bryozoaires).

Quant à la zone continentale, elle était certainement très rapprochée, comme le prouve la présence de nombreuses formes terrestres évidemment charriées par les eaux de ruissellement au milieu des eaux marines. La découverte d'un équivalent marin des couches à *Helix Ramondi* sur le littoral provençal à la base des assises de Carry, à peu près dans les mêmes

⁽¹⁾ G. Dolleus, Bull. Serv. Carte géol., t. 19, nº 124, 1908-1909, p. 64.

⁽²⁾ L. Joleaud, Comptes rendus, t. 144, 1907, p. 345, et Bull. Soc. géol. de Fr., 4° série, t. 8, 1908, p. 41-42.

⁽³⁾ J.Repelin, Bull. Soc. géol. de Fr., 3e série, t. 28, p. 247.

conditions que cela se présente dans le Bordelais, confirme l'attribution de ces couches à l'Aquitanien inférieur. Il est naturel de faire débuter l'étage aquitanien avec le commencement de la transgression marine.

BOTANIQUE. — Les Palmiers à crin végétal de Madasgascar. Note de M. Henri Jumelle, transmise par M. Gaston Bonnier.

L'origine botanique du crin végétal qu'exporte régulièrement la côte orientale de Madagascar est restée très longtemps incertaine. Wright est le premier qui, en 1894, ait rapporté cette sorte de piassava à un Palmier, qui est le vonitra des Betsimisaraka et que le botaniste anglais nomma Dictyosperma fibrosum. Or Baillon, d'autre part, vers la même époque, avait désigné sous le nom de Dypsis Thouarsiana un Palmier qui, disait-il, était le « vounouthre » de Sainte-Marie. Malheureusement les descriptions de Wright et de Baillon étaient, l'une et l'autre, si incomplètes que, ainsi que nous le faisions remarquer dès 1906, malgré l'impression qu'on pouvait avoir qu'il s'agissait d'une seule et même espèce, il était impossible de se prononcer. En 1911, M. Beccari, de Florence, créait le genre Vonitra; et le Dictyosperma fibrosum devenait le Vonitra fibrosa, pendant que le Dypsis Thouarsiana était désormais le Vonitra Thouarsiana; mais M. Beccari luimême n'osait pas identifier les deux espèces. Cette identification n'a été faite qu'ultérieurement par nous en 1913.

Nous la confirmons aujourd'hui, après l'examen de no uveaux échantillons, mais en ajoutant (c'est le but de cette Note) que ce Vonitra Thouarsiana Becc. (avec toute la synonymie précédente) n'est pas le seul Vonitra qui croisse et puisse être exploité comme producteur de piassava sur le versant oriental de Madagascar. Dans les mêmes régions que ce V. Thouarsiana, on rencontre encore un autre Vonitra qui, à côté de caractères génériques communs, présente des particularités spécifiques bien distinctes.

Comme le V. Thouarsiana, cet autre Palmier, que nous appellerons Vonitra utilis, a un tronc qui est souvent ramifié et, en outre, présente à sa base de nombreux rejets. Ses grandes feuilles, à segments isolés et rédupliqués, ont, comme celles du V. Thouarsiana, une gaine tubulaire fermée, qui se continue, à l'opposé du pétiole, par une longue languette triangulaire, analogue à celle que présentent les gaines d'autres Palmiers malgaches à albumen ruminé, tels que le Phloga polystachya Noronh. et le Beccariophænix madagascariensis Jum. et Perr. Les grandes inflorescences, deux ou trois fois ramifiées, de notre nouvelle espèce sont, comme celles

de l'autre espèce orientale, et celles aussi du Vonitra crinita Jum. et Perr., troisième espèce du Sambirano, d'aspect un peu flexueux, dû à ce que les glomérules triflores sont insérés, sans bractée axillante, sur de légères dépressions des axes des épis. Tous les Vonitra enfin ont, dans la fleur mâle, des anthères basifixes, à loges subglobuleuses, un peu écartées à la base, alors que les anthères des Neodypsis sont dersifixes et elliptiques.

Mais les principaux caractères distinctifs du Vonitra utilis comparé au V. Thouarsiana sont : un tronc beaucoup plus robuste (30cm à 40cm de diamètre, au lieu de 10cm à 12cm); des feuilles plus grandes, avec une gaine et une languette plus fortes; des segments foliaires plus longs et plus larges; des inflorescences plus amples, avec des épis floraux plus épais (5mm au lieu de 2mm); des fruits notablement plus gros (25mm à 26mm sur 24mm à 25mm, au lieu de 22mm sur 20mm), à péricarpe deux fois plus épais. En outre, dans le V. Thouarsiana, le pétiole, long de 45cm et large de 18mm, est revêtu, comme la face inférieure de la gaine, d'une abondante pubescence rousse et est tout d'abord un peu concave en dessus, mais ensuite rapidement plan, ou même un peu convexe, tandis que chez le Vonitra utilis, ce pétiole, de même longueur, mais large de 40mm, est glabre, ainsi que la gaine, et concave sur toute sa face supérieure. Les deux espèces sont donc nettement différentes.

Sur l'une et l'autre, le piassava est fourni, non par la spathe florale, comme on l'a autrefois prétendu, mais par la gaine foliaire, et, plus spécia-lement, par la partie de cette gaine qui correspond à la languette oppositipé-tiole. De bonne heure, cette gaine éclate suivant sa ligne médiale ventrale (en simulant alors deux grandes stipules); et ses tissus, dans la partie fendue, se dissocient en longs filaments bruns, qui sont le produit commercial.

Nous ne pouvons toutefois préciser si les deux espèces sont également exploitées et fournissent la même qualité de piassava, car toutes deux croissent dans les mêmes régions, le V. utilis semblant seulement rechercher un peu plus que le V. Thouarsiana les bords des cours d'eau. Personne n'ayant jusqu'alors signalé les différences des deux vonitra, nous ignorons, dans ces conditions, si ces différences sont connues des indigènes récolteurs. Remarquons seulement que, d'après les gaines de dissociation que nous avons examinées, et qui ont été recueillies par M. Perrier de la Bâthie, les filaments qui se dégagent de celles du V. utilis semblent plus réguliers, plus propres, et d'un aspect qui rappelle mieux celui du piassava commercial que les filaments du V. Thouarsiana, quoique les uns et les autres aient d'ailleurs la même structure anatomique et correspondent à des faisceaux libéro-ligneux entourés chacun d'un étui fibreux.

BIOLOGIE. — Du rôle de quelques Ichneumonides comme auxiliaires de l'arboriculture forestière. Note de M. L. Bordas, présentée par M. Edmond Perrier.

Dans un grand nombre de cas, certains Hyménoptères peuvent devenir de précieux auxiliaires dans la lutte sans merci entreprise par l'homme, depuis peu d'années, contre les insectes ennemis de nos cultures et de nos arbres fruitiers (†). Le rôle de ces auxiliaires est surtout de limiter la propagation des espèces parasites et d'établir ainsi, dans la nature, une sorte d'équilibre entre le parasite et son hôte. Or, parmi les défenseurs de nos forêts (Épicéas, Pins, Chênes, etc.), il convient de citer tout spécialement les deux espèces (Ichneumonides) suivantes, appartenant à la sousfamille des Pimplinæ: les Rhyssa Graven. et les Ephialtes L.

Les premières s'attaquent surtout aux larves des Siricides (Sirex) et les secondes donnent leur préférence aux larves de divers Buprestides et de certains Cérambycides (Callidium). Les Rhyssa persuasoria Linné sont remarquables par leur taille (3^{cm}) et par la longueur, la mobilité et la gracilité de leur tarière qui, chez l'espèce que nous avons étudiée, atteignait jusqu'à 5^{cm}, 5 de longueur. Cet Ichneumonide est assez commun dans les forêts de Pins, Mélèzes, Épicéas, etc., où la femelle vole le long des troncs et des branches à la recherche des larves de Sirex, logées dans des galeries creusées dans le bois. Grâce à un instinct merveilleux, ces insectes savent reconnaître l'endroit précis où se trouve cachée la larve xylophage qui devra servir d'aliment à leur progéniture.

Pour effectuer sa ponte, la femelle de Rhyssa enfonce, lentement et après mille précautions, sa longue et souple tarière dans la galerie où se tient la jeune larve de Sirex, atteint cette dernière, perfore son tégument dorsal et dépose son œuf dans sa cavité générale, au-dessus du tube digestif. La ponte se poursuit ainsi, jusqu'à épuisement du contenu ovarien, pendant 12 fois au minimum, parfois même 24 ou 36 fois, et c'est ainsi qu'une seule espèce nous débarrasse, de la sorte, au cours d'une saison, d'une ou de plusieurs douzaines de Sirex. Les Rhyssa persuasoria comptent donc parmi les meilleurs défenseurs de nos cultures forestières en débarrassant certaines essences résineuses (Épicéas, Pins, etc.) de leurs pires ennemis.

Nous savons que les Sirex s'attaquent non seulement aux Épiceas, mais

⁽¹⁾ Les matériaux de cette Note proviennent, en partie, des échantillons qu'a bien voulu nous faire expédier M. de Franqueville.

encore aux Pins et aux Sapins. L'an dernier, dans un tronc d'Épicéa, perforé d'un grand nombre de galeries, j'ai rencontré une larve de Siricide parasitée d'un œuf qui, d'après sa forme, sa structure et ses dimensions, appartenait à Rhyssa persuasoria. Il était situé dans la région médiane de la cavité abdominale larvaire, au-dessus de l'intestin moyen, dans un massif de tissu adipeux. Rien extérieurement ne permettait d'en déceler la présence tant la larve paraissait saine et de structure normale. A la partie supérieure de la galerie, non loin du parasite, se trouvait l'extrémité terminale d'une tarière, et la Pimplinæ avait dû s'amputer accidentellement soit pour fuir l'attaque d'un ennemi, soit après avoir été capturée par ce dernier.

L'Ephialtes manifestator, que nous avons également étudiée, est une espèce indigène à corps noirâtre, à pattes pro- et mésothoraciques roussâtres et à jambes postérieures tirant sur le noir. Grâce à sa tarière, longue et flexible, elle pond ses œufs dans les galeries où se logent les larves de certains Cérambycides (Callidium). L'œuf éclot dans la larve et amène ainsi la mort de cette dernière. L'Ephialtes, comme du reste l'espèce précédente, constitue donc un des plus actifs et des plus utiles défenseurs de nos forêts; ce sont les meilleurs auxiliaires des sylviculteurs.

La tarrière des Rhyssa persuasoria est tout à fait caractéristique et remarquable par sa dimension linéaire. Très flexible, très mobile, elle se recourbe et s'allonge selon la volonté de l'insecte. Elle comprend une lame médiane, le gorgeret, avec deux stylets, le tout terminé par une pointe légèrement recourbée en forme de tarière et portant latéralement de fines denticulations. Les deux gaines du fourreau sont constituées par deux lamelles bombées extérieurement, très souples, très mobiles et recouvertes, sur leur face externe, par de nombreuses soies chitineuses à sommet dirigé en arrière.

Les ovaires sont localisés à la partie postérieure de la cavité abdominale. Ils sont composés de deux faisceaux de tubes contenant chacun six gaines ovariennes. Chaque gaine ne contient qu'un très petit nombre d'œufs (1 à 3). Il arrive même fréquemment que les deux premiers avortent et qu'un seul arrive à maturité et soit pondu. Chaque œuf est allongé, fusiforme, ou parfois à partie médiane sensiblement cylindrique et à extrémités amincies et terminées par une pointe arrondie. Il est entouré d'une coque chitineuse, mince, souple et transparente et tombe directement dans l'oviducte latéral. De là il passe dans l'oviducte impair qui porte, de chaque côté, un diverticule correspondant à une glande annexe et à un réceptable séminal et arrive ensuite à la base de la tarière.

Les GLANDES VENIMEUSES de Rhyssa persuasoria sont bien développées et caractéristiques, quant à leur forme et leurs dimensions; elles comprennent deux organes : les glandes acides ou multifides et les glandes tubuleuses ou alcalines. A ces parties il faut ajouter un réservoir venimeux et un canal excréteur.

Ces organes, outre leur caractère défensif, doivent encore jouer un grand

rôle biologique en vue de la conservation et de la propagation de l'espèce. Le liquide injecté à la larve de Sirex, en même temps que s'effectue la ponte, doit être doué de propriétés anesthésiques et rendant imputrescibles les tissus larvaires.

La glande multifide correspond, au point de vue morphologique, à la glande alcaline des Aculeata. Elle est formée d'un faisceau de tubes cylindriques, généralement au nombre de 3 ou 4, longs, flexueux, de couleur blanchâtre et présentant chacun plusieurs (de 2 à 5) ramifications latérales. Les troncs principaux vont déboucher directement au sommet du réservoir à venin. Chaque tube, terminé par une pointe arrondie, comprend un épithélium glandulaire formé par de hautes cellules cylindriques, limitant un étroit lumen central. Le diamètre de chacun de ces tubes est à peu près le triple de celui des vaisseaux malpighiens.

Le réservoir glandulaire ou réceptable venimeux est de forme ovoïde. Ses parois présentent une série de striations transversales dues à des épaississements musculaires. Quant à ses dimensions, elles sont les suivantes : longueur 1mm, 3 et largeur 0mm, 8. Le canal excréteur ou afférent est cylindrique, peu sinueux et va s'ouvrir, après s'être

fusionné avec celui de la glande alcaline, à la base du gorgeret.

La glande tubuleuse (glande alcaline des porte-aiguillon) a la forme d'un sac, de couleur blanchâtre, à parois plissées, situé sur le côté du rectum et dont le canal excréteur, très court, va se souder, à sa partie terminale, avec celui de la glande multifide. C'est du mélange du produit de sécrétion de ces deux glandes que résulte le liquide qui jouit des propriétés physiologiques dont j'ai parlé ci-dessus.

PROTISTOLOGIE. — Protistes nouveaux ou peu connus du Plankton méditerranéen. Note de M. J. Pavillard, présentée par M. Guignard.

I. Corbicula socialis Meunier. — Le Corbicula socialis a été découvert par A. Meunier (1) qui l'a rapproché, non sans quelque réserve, du genre

Dinobryon.

C.-H. Ostenfeld a récemment identifié avec le *C. socialis* un organisme pélagique qu'il a eu l'avantage d'observer vivant dans le plankton des mers danoises, sous la forme de colonies globuleuses composées de cellules sphériques absolument incolores (²). Mes observations personnelles me permettent de confirmer pleinement cette identification.

J'ai rencontré le C. socialis, assez abondant, le 8 avril 1910, dans le

plankton littoral du golfe du Lion.

Les colonies globuleuses, mesurant en moyenne 904 de diamètre,

⁽¹⁾ A. Meunier, Microplankton des mers de Barents et de Kara. Bruxelles, 1910. (2) C.-H. Ostenfeld, De danske farvandes Plankton: II. Protozoer. Copenhague, 1916.

peuvent compter plusieurs centaines d'individus juxtaposés autour d'une cavité centrale qui paraît entièrement vide (comme dans les Volvox).

Chaque individu possède une armature caractéristique comprenant

l'ombrelle gélatineuse et le pédicelle (voir fig. 2 et 3).

Les ombrelles voisines paraissent légèrement soudées entre elles à leurs points de contact, ce qui assure la cohésion de la colonie (voir fig. 1).

Le bord de l'ombrelle est très mince; l'épaisseur augmente ensuite jusque vers le centre; la face externe est fortement convexe, la face interne légèrement concave. La surface est ornée de lignes rayonnantes, au nombre d'une quinzaine environ, débutant par un petit renflement périphérique. Ces rayons rencontrent ensuite un second cercle, de moitié plus petit, et s'y arrêtent en partie; les autres se prolongent au delà, vers la région médiane, et aboutissent aux angles d'une cavité centrale occupée par le corps cellulaire proprement dit (fig. 2).

Le pédicelle est un cordon filiforme pouvant atteindre le double du diamètre de l'ombrelle; il s'attache au centre de la face interne concave et non au sommet externe (contra Meunier); il paraît flotter librement dans la cavité générale de la colonie, mais nous n'avons aucun renseigne-

ment sur sa mobilité éventuelle ou sur ses fonctions.

Le corps cellulaire, de forme ovoïde, mesure 5^{\(\mu\)} à 6^{\(\mu\)} de longueur. Sa région distale, très claire, à peine colorable, émerge en saillie sur l'horizon général de la colonie; la région proximale, très dense, fixe énergiquement tous les colorants cytoplasmiques; elle contient un noyau globuleux nucléolé, de 2^{\(\mu\)}, 5 de diamètre; les autres détails cytologiques m'ont échappé.

L'évolution individuelle et la situation systématique de ce curieux organisme sont entièrement inconnues; il n'a évidemment aucune affinité avec le g. Dinobryon ('); ses relations éventuelles avec la Magosphæra planula Hæckel, suggérées par Ostenfeld, sont purement hypothétiques.

II. Thaurilens denticulata n. g. n. sp. — Le Protiste que je décrirai brièvement sous ce nom paraît avoir échappé jusqu'ici à l'attention des biologistes; il fut l'un des éléments prépondérants de mes récoltes de février 1905 dans l'étang de Thau; je ne l'ai jamais revu depuis.

La forme générale est celle d'une lentille biconvexe très épaisse, à contour étoilé (diamètre moyen 14^µ, sans les appendices), limitée par une

⁽¹⁾ Le Dinobryon Belgicæ, donné comme nouveauté par Meunier dans le même Ouvrage (loc. cit., p. 79), n'est pas autre chose que le D. mediterraneum, déjà décrit et figuré dans mon Mémoire de 1905 sur le Plankton de l'étang de Thau.

membrane résistante et élastique. Le contour est hérissé de six protubérances pointues, de longueur sensiblement égale, mais diversement disposées; elles ne sont pas contenues dans le même plan, ce qui se manifeste surtout dans les vues de profil (voir fig. 5): d'autre part leur distance angulaire est variable, deux d'entre elles étant toujours notablement plus écartées que les autres (voir fig. 4).

Le corps cellulaire, toujours légèrement contracté dans mon matériel,

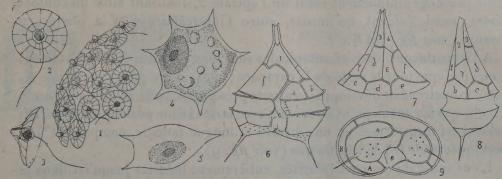


Fig. 1-3. Corbicula socialis: 1. Fragment de colonie. — 2 et 3. Individus isolés, vus de face et de profil. — Fig. 4 et 5. Thaurilens denticulata: face et profil. — Fig. 6-9. Peridinium minusculum: 6. Face ventrale. — 7. Face dorsale de l'épithèque. — 8. Profil gauche. — 9. Tabulation de l'hypothèque.

Gr.: fig. 1, 530 (env.); fig. 4 et 5, 1300 (env.); les autres, 1000.

est formé d'un protoplasme transparent, contenant un certain nombre de corpuscules réfringents et un volumineux noyau nucléolé; la situation de ce noyau paraît fixe, dans la région opposée aux cornes les plus écartées.

Je n'ai aperçu aucun organe locomoteur; cependant l'organisme, observé vivant, se déplaçait en tournant sur lui-même à la manière des Péridiniens; son évolution individuelle et sa situation systématique sont inconnues.

III. Peridinium minusculum Pavillard. — Ce petit Péridinien est encore un des éléments dominants de mes intéressantes récoltes de février 1905 dans l'étang de Thau. Sa tabulation caractéristique s'était dérobée jusqu'ici à tous les efforts (1).

La plaque apicale 1, ou plaque en losange, fortement échancrée à droite, est très courte et s'arrête bien au-dessus du sillon transverse (voir fig. 6).

Du côté gauche de l'épithèque, les quatre premières pré-équatoriales [a-d] sont normalement conformées. Du côté droit, une énorme plaque, représentant peut-être les deux dernières pré-équatoriales normales [f et g]

⁽¹⁾ E. Lemmermann, Kryptogamenslora der Mark Brandenburg: III. Algen. Leipzig, 1910, p. 630. — O. Paulsen, Marine Plankton from the East-Greenland Sea: III. Peridiniales. Copenhague, 1911, p. 315.

intimement soudées, s'élève jusqu'à mi-hauteur de l'épithèque; elle couvre, comme un bouclier, une grande partie de la face antérieure et s'étend largement en arrière au contact de la cinquième pré-équatoriale [e] étirée en faucille très effilée.

Les deux intercalaires δ et ε sont très hautes, disposées à peu près comme dans le *Peridinium Steinii*. L'intercalaire γ semble provenir d'un démembrement de l'apicale 2 par une ligne de suture transversale. Son bord antérieur prolonge simplement celui de l'apicale 2, réalisant ainsi un contact direct, aussi évident qu'inusité, entre l'intercalaire γ et la plaque en losange (voir fig. 7 et 8).

A l'hypothèque, les deux antapicales sont plus robustes et plus fortement ponctuées que tout le reste de la carapace; la première post-équatoriale A, extraordinairement développée, entoure presque complètement l'antapicale gauche qui n'a aucun point de contact avec la deuxième post-équatoriale [B]; celle-ci est transformée en une étroite et longue faucille, comparable à la pré-équatoriale [e] de l'épithèque (voir fig. 9).

L'ensemble de ces particularités, entièrement inédites jusqu'ici dans le genre *Peridinium*, assure évidemment à notre espèce une place à part dans

ce groupe si fécond en variations morphologiques.

A 16 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géographie et Navigation présente, par l'organe de son Doyen, la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. Hatt:

La séance est levée à 18 heures.

A. Lx.